

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)

Date of mailing (day/month/year)
 22 November 2000 (22.11.00)

To:
**Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE**
 in its capacity as elected Office

International application No. PCT/EP00/03466	Applicant's or agent's file reference 0050/049951
International filing date (day/month/year) 17 April 2000 (17.04.00)	Priority date (day/month/year) 30 April 1999 (30.04.99)
Applicant ARLT, Andreas et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

02 October 2000 (02.10.00)

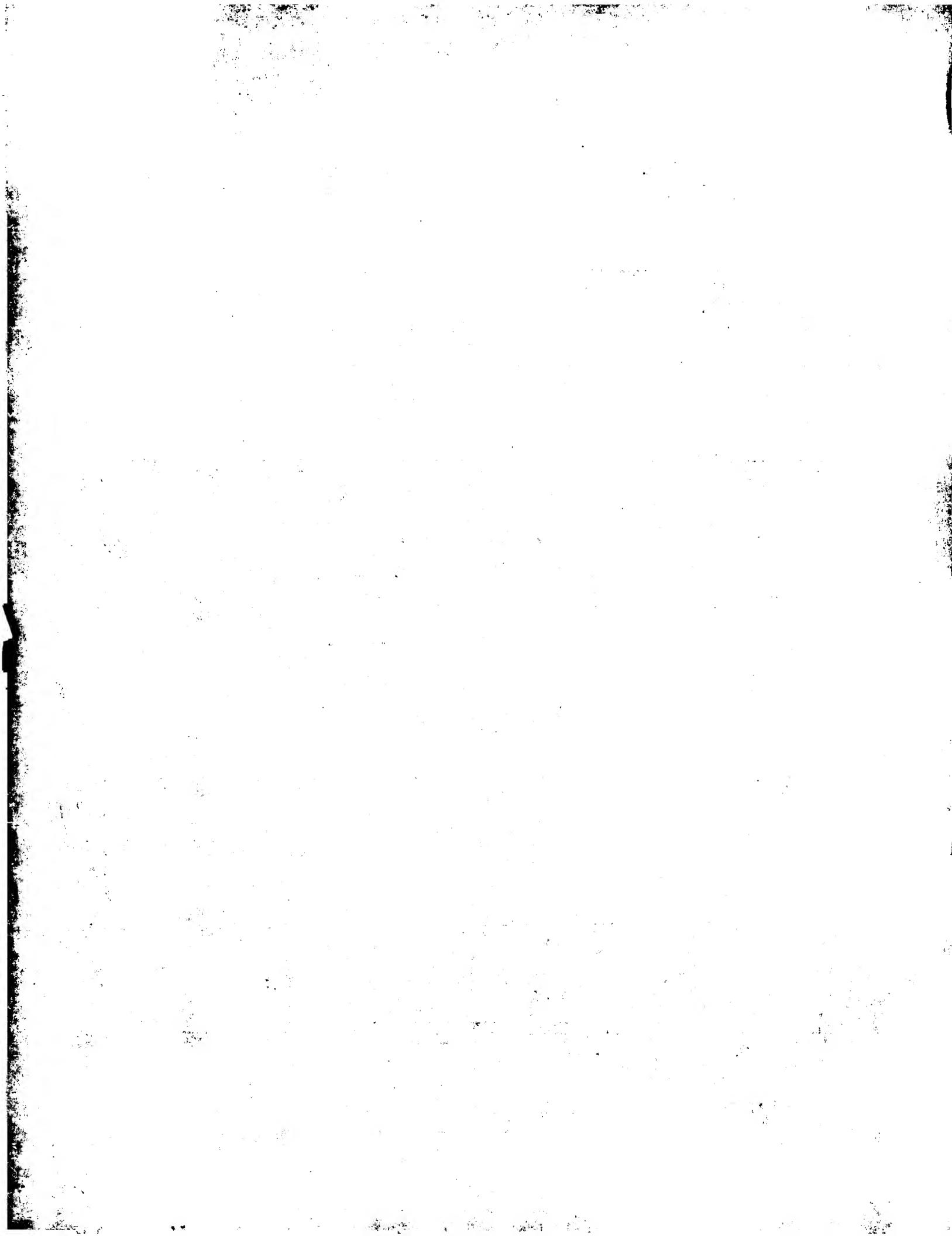
in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer S. Mafla
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38



SJW

We claim:-

1. A process for producing upholstery for furniture or automobiles, mattresses, foam backing for carpets, polyurethane foams for backfoaming instrument panels or steering wheels or shoe soles based on flexible polyurethane foams by reacting isocyanates with compounds which are reactive toward isocyanates in the presence of blowing agents and in the presence or absence of catalysts, additives and/or auxiliaries, wherein the reaction is carried out in the presence of at least one of the following compounds (i): an α,β -unsaturated carboxylic acid, an α,β -unsaturated carboxylic acid derivative, an α,β -unsaturated ketone and/or an α,β -unsaturated aldehyde.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the compound (i) used is $R^1R^2-C=CR^3COR^4$, where
 - 20 R^1 : H, C_1-C_{12} -alkyl, C_6-C_{20} -aryl,
 - R^2 : H, C_1-C_{12} -alkyl, C_6-C_{20} -aryl,
 - R^3 : H, C_1-C_{12} -alkyl, C_6-C_{20} -aryl,
 - R^4 : H, C_1-C_{12} -alkyl, C_6-C_{20} -aryl, $-O-C_1-C_{12}$ -alkyl,
 - $-O-C_1-C_{12}$ -alkyl-OH, $-C_1-C_{12}$ -alkyl-OH, $-O-C_1-C_{12}$ -alkyl,
 - $-O-C_1-C_{12}$ -alkyl-NH₂,
 - $-C_1-C_{12}$ -alkyl-NH₂, $-O$ -Benzyl, $-O$ -Aryl,
 - $-O-C_1-C_{12}$ -alkyl-COOH,
 - $-O-C_1-C_{12}$ -alkyl-CH(OH)-CH₂-O-(CO)-CHCH₂,
 - $-O-C_1-C_{12}$ -alkyl-O-(CO)-CHCH₂,
 - $-O-C_1-C_{12}$ -alkyl-CH(OH)-C₁-C₁₂-alkyl-O-C₁-C₁₂-alkyl-
 - $O-C_1-C_{12}$ -alkyl-CH(OH)-CH₂-O-(CO)-CHCH₂.
3. A process as claimed in claim 1, wherein the compound (i) used is acrylic acid, crotonic acid, isocrotonic acid, sorbic acid, fumaric acid, cinnamic acid, hydroxyethyl acrylate, 3-(acryloyl-oxy)-2-hydroxypropyl methacrylate, benzyl cinnamate, trans-3-nonen-2-one, benzalacetone, dibenzalacetone, benzalacetophenone, 1-methylbenzalacetophenone, crotonaldehyde, cinnamaldehyde, methyl vinyl ketone and/or an α,β -unsaturated polyester diol prepared by polycondensation of maleic acid, fumaric acid, methacrylic acid and/or acrylic acid with oligomeric diols such as butanediol, diethylene glycol, propylene glycol or 1,3-propanediol and/or triols such as glycerol and having a molecular weight factor per double bond of from 150 to 3000,



21

a functionality of from 2 to 6, a hydroxyl number of from 20 to 800 and an acid number of from 0 to 15.

4. A process as claimed in claim 1, wherein (i) is used in an
5 amount of from 0.01 to 20% by weight, based on the weight of
the polyurethane foam.
5. Upholstery for furniture or automobiles, mattresses, foam
10 backing for carpets, polyurethane foams for backfoaming
instrument panels or steering wheels or shoe soles based on
flexible polyurethane foams obtainable by a process as
claimed in claim 1.
- 15 6. Upholstery for furniture or automobiles, mattresses, foam
backing for carpets, polyurethane foams for backfoaming
instrument panels or steering wheels or shoe soles based on
flexible polyurethane foams comprising products of the
reaction of primary and/or secondary amines with
20 α,β -unsaturated carboxylic acids, α,β -unsaturated carboxylic
acid derivatives, α,β -unsaturated ketones and/or
 α,β -unsaturated aldehydes.

25

30

35

40

45



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polsterungen für Möbel oder
 5 Automobile, Matratzen, Teppichhinterschäumungen, Polyurethanschäume zur Hinterschäumung von Instrumententafeln oder Lenkrädern oder Schuhsohlen auf der Basis von Polyurethanweichschaumstoffen durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von
 10 Treibmitteln und gegebenenfalls Katalysatoren, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von mindestens einer der folgenden Verbindungen (i) durchführt: α,β -ungesättigte Carbonsäure, α,β -ungesättigtes Carbonsäurederivat, α,β -ungesättigtes Keton und/oder α,β -ungesättigtes Aldehyd.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als (i) $R^1R^2-C=CR^3COR^4$ einsetzt mit den folgenden Bedeutungen
 20 R^1 : H, (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_6-C_{20}) -Aryl,
 R^2 : H, (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_6-C_{20}) -Aryl,
 R^3 : H; (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_6-C_{20}) -Aryl,
 R^4 : H, (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_6-C_{20}) -Aryl, -O-(C_1-C_{12}) -Alkyl,
 25 -O-(C_1-C_{12}) -Alkyl-OH, -(C_1-C_{12}) -Alkyl-OH,
 $O-(C_1-C_{12})-$ -Alkyl, -O-(C_1-C_{12}) -Alkyl-NH₂,
 $O-(C_1-C_{12})-$ -Alkyl-NH₂, -O-Benzyl, -O-Aryl,
 $O-(C_1-C_{12})-$ -Alkyl-COOH,
 $O-(C_1-C_{12})-$ Alkyl-CH(OH)-CH₂-O-(CO)-CHCH₂,
 30 -O-(C_1-C_{12}) -Alkyl-O-(CO)-CHCH₂,
 $O-(C_1-C_{12})-$ Alkyl-CH(OH)-(C₁-C₁₂) Alkyl-O-(C₁-C₁₂) Alkyl-
 $O-(C_1-C_{12})-$ Alkyl-CH(OH)-CH₂-O-(CO)-CHCH₂.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als (i) Acrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Sorbinsäure, Fumarsäure, Zimtsäure, Hydroxyethylacrylat, 3-(Acryloyloxy)-2-Hydroxypropylmethacrylat, Zimtsäurebenzylester, trans-3-Nonen-2-on, Benzalaceton, Dibenzalaceton, Benzalacetophenon, 1-Methylbenzalacetophenon, Crotonaldehyd, Zimtaldehyd, Methylvinylketon und/oder α,β -ungesättigte Polyesterdiole, hergestellt durch Polykondensation von Maleinsäure, Fumarsäure, Methacrylsäure und/oder Acrylsäure mit oligomeren Diolen wie Butandiol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol und/oder Triolen wie Glycerin mit einem Molekulargewichtsfaktor pro Doppelbindung von 150 bis 40 3000, einer Funktionalität von 2 bis 6, einer Hydroxylzahl von 20 bis 800 und einer Säurezahl von 0 bis 15, einsetzt.
 45



21

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
(i) in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das
Gewicht der Polyurethanschaumstoffe, einsetzt.
 - 5 5. Polsterungen für Möbel oder Automobile, Matratzen, Teppich-
hinterschäumungen, Polyurethanschäume zur Hinterschäumung von
Instrumententafeln oder Lenkrädern oder Schuhsohlen auf der
Basis von Polyurethanweichschaumstoffen erhältlich nach einem
Verfahren gemäß Anspruch 1.
 - 10 6. Polsterungen für Möbel oder Automobile, Matratzen, Teppich-
hinterschäumungen, Polyurethanschäume zur Hinterschäumung von
Instrumententafeln oder Lenkrädern oder Schuhsohlen auf der
Basis von Polyurethanweichschaumstoffen enthaltend Produkte
15 der Umsetzung von primären und/oder sekundären Aminen mit
 α,β -ungesättigten Carbonsäuren, α,β -ungesättigten Carbon-
säurederivaten, α,β -ungesättigten Ketonen und/oder
 α,β -ungesättigten Aldehyden.
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

9

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/049951	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/03466	International filing date (day/month/year) 17 April 2000 (17.04.00)	Priority date (day/month/year) 30 April 1999 (30.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 18/67,		
Applicant	BASF AKTIENGESELLSCHAFT	

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of <u>2</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:
I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report
II <input type="checkbox"/> Priority
III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application
VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 02 October 2000 (02.10.00)	Date of completion of this report 28 June 2001 (28.06.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/03466

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- the international application as originally filed.
- the description, pages 1-19, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____
pages _____, filed with the letter of _____
- the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-6, filed with the letter of 03 May 2001 (03.05.2001),
Nos. _____, filed with the letter of _____
- the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____
sheets/fig _____, filed with the letter of _____

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- the description, pages _____
- the claims, Nos. _____
- the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/03466

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	<u> </u>	YES
	Claims	<u>1, 4, 5, 6</u>	NO
Inventive step (IS)	Claims	<u> </u>	YES
	Claims	<u>2, 3</u>	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	<u>1-6</u>	YES
	Claims	<u> </u>	NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following document:

D3: DE-A-22 00 750 (corresponds to FR-A-2 167 705).

Novelty, PCT Article 33(2):

The claimed method is directed at producing padding, mattresses, foam carpet backings, PU foams for backfoaming instrument panels or steering wheels, and shoe soles on the basis of PU flexible foam substances, yet describes only as the converting or the technical method step to be performed isocyanates with isocyanate-reactive compounds and certain α,β -unsaturated substances, characterized under (i), whose result is the flexible foam substance itself, therefore, the subject matter of Claim 1 must be interpreted as a method for producing PU flexible foam substances that are suitable for producing padding, etc. However, stating a purpose in this manner is not restrictive.

In view of the above statements, Example 2 of D3 is regarded as prejudicial to the novelty of the subject matter of Claims 1, 4, and 5 since it describes the production of a PU flexible foam block using 0.5 parts by



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No.
PCT/EP 00/03466

weight maleic acid dimethyl ester (i). Since it is to be assumed that PU flexible foams as per Example 2 of D3 separate into small amounts of primary/secondary amines that then react with the maleic acid dimethyl ester (i) by Michael addition and contaminate the foam, this example is likewise regarded as prejudicial to the novelty of the subject matter of Claim 6.

Inventive step, PCT Article 33(3):

Considering the above objections pertaining to novelty, it must be regarded as a routine procedure for a person skilled in the art to use other known compounds and α,β -unsaturated compounds (i) specified in Claims 2 and 3 instead of (i) as per D3. Therefore, no inventive step can be recognized in the subject matter of Claims 2 and 3.



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts 0050/049951	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03466	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17/04/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 30/04/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G18/67		
Annehmer BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts. <input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT). Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.
3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten: <ul style="list-style-type: none">I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des BerichtsII <input type="checkbox"/> PrioritätIII <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche AnwendbarkeitIV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der ErfindungV <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser FeststellungVI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte UnterlagenVII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen AnmeldungVIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 02/10/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 28.06.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde: Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Ehrenreich, W Tel. Nr. +49 89 2399 8675





INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03466

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-19 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-6 eingegangen am 05/05/2001 mit Schreiben vom 03/05/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
- Ansprüche, Nr.:
- Zeichnungen, Blatt:



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03466

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche Nein: Ansprüche	1,4,5,6
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche Nein: Ansprüche	2,3
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche Nein: Ansprüche	1-6

**2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt**



Zu Punkt V

Das folgende Dokument wird in diesem Bericht zitiert:

D3 DE-A 2 200 750 (entspricht FR-A 2 167 705)

Neuheit, Art. 33(2):

Das beanspruchte Verfahren ist auf die Herstellung von Polsterungen, Matratzen, Teppichhinterschäumungen, PU-Schäumen zur Hinterschäumung von Instrumententafeln oder Lenkräder, und Schuhsohlen auf Basis von PU-Weichschaumstoffen gerichtet, beschreibt jedoch als technisch zu realisierende Verfahrensstufe lediglich die Umsetzung von Isocyanaten mit isocyanatreaktiven Verbindungen und bestimmten unter (i) charakterisierten α,β -ungesättigten Substanzen, deren Ergebnis der Weichschaumstoff an sich ist. Der Gegenstand des Anspruchs 1 muß daher als Verfahren zur Herstellung von PU-Weichschaumstoffen interpretiert werden, die zur Herstellung von Polsterungen etc. geeignet sind. Eine derartige Zweckangabe ist jedoch nicht einschränkend.

Im Hinblick auf obige Ausführungen ist das Beispiel 2 von D3 als neuheitsschädlich für den Gegenstand der Ansprüche 1,4 und 5 anzusehen, da es die Herstellung eines PU-Weichschaumblocks unter Zusatz von 0,5 Gew.-Teilen Maleinsäuredimethylester (i) beschreibt. Da davon auszugehen ist, daß PU-Weichschäume gemäß Beispiel 2 von D3 in geringer Menge primäre/sekundäre Amine abspalten, die dann mit dem Maleinsäuredimethylester (i) unter Michael-Addition reagieren und den Schaum verunreinigen, ist dieses Beispiel auch als neuheitsschädlich für den Gegenstand des Anspruchs 6 anzusehen.

Erfinderische Tätigkeit, Art. 33(3):

In Anbetracht der vorstehenden Einwände bezüglich der Neuheit muß es als Routinetätigkeit des Fachmanns angesehen werden, anstelle von (i) gemäß D3 andere bekannte und in den Ansprüchen 2 und 3 genannte α,β -ungesättigte Verbindungen (i) einzusetzen. Die erforderliche Tätigkeit des Gegenstands der Ansprüche 2 und 3 kann daher nicht anerkannt werden.



**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049951	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/03466	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17/04/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 30/04/1999
Anmelder		
BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

- Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

- wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

- wie vom Anmelder vorgeschlagen
- weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.
- keine der Abb.



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03466

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C08G18/67 C08J9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 C08G C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 432 444 A (BAYER) 19. Juni 1991 (1991-06-19) Seite 2, Zeile 38 - Zeile 52 Seite 5, Zeile 41 -Seite 6, Zeile 25; Ansprüche 1,4. ---	1-3
A	EP 0 022 336 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 14. Januar 1981 (1981-01-14) Seite 1, Zeile 11 -Seite 2, Zeile 31; Ansprüche 1-5 ---	1
A	FR 2 167 705 A (KNAPSACK) 24. August 1973 (1973-08-24) Seite 3, Zeile 1 - Zeile 7; Ansprüche 1,3 -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25. August 2000

06/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03466

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
EP 432444 A	19-06-1991	DE	3938062 A		23-05-1991
		CA	2028678 A		17-05-1991
		DE	59007250 D		27-10-1994
		JP	3185019 A		13-08-1991
EP 22336 A	14-01-1981	US	4239642 A		16-12-1980
		CA	1141069 A		08-02-1983
		JP	1146053 C		12-05-1983
		JP	56010518 A		03-02-1981
		JP	57034850 B		26-07-1982
FR 2167705 A	24-08-1973	DE	2200750 A		19-07-1973
		BE	793713 A		05-07-1973
		CA	1007800 A		29-03-1977
		GB	1374221 A		20-11-1974
		NL	7300197 A		10-07-1973
		SE	409872 B		10-09-1979
		US	3847843 A		12-11-1974

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03466

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/67 C08J9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 432 444 A (BAYER) 19. Juni 1991 (1991-06-19) Seite 2, Zeile 38 – Zeile 52 Seite 5, Zeile 41 –Seite 6, Zeile 25; Ansprüche 1,4 ---	1-3
A	EP 0 022 336 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 14. Januar 1981 (1981-01-14) Seite 1, Zeile 11 –Seite 2, Zeile 31; Ansprüche 1-5 ---	1
A	FR 2 167 705 A (KNAPSACK) 24. August 1973 (1973-08-24) Seite 3, Zeile 1 – Zeile 7; Ansprüche 1,3 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. August 2000	06/09/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bourgonje, A



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03466

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 432444	A 19-06-1991	DE 3938062 A		23-05-1991
		CA 2028678 A		17-05-1991
		DE 59007250 D		27-10-1994
		JP 3185019 A		13-08-1991
EP 22336	A 14-01-1981	US 4239642 A		16-12-1980
		CA 1141069 A		08-02-1983
		JP 1146053 C		12-05-1983
		JP 56010518 A		03-02-1981
		JP 57034850 B		26-07-1982
FR 2167705	A 24-08-1973	DE 2200750 A		19-07-1973
		BE 793713 A		05-07-1973
		CA 1007800 A		29-03-1977
		GB 1374221 A		20-11-1974
		NL 7300197 A		10-07-1973
		SE 409872 B		10-09-1979
		US 3847843 A		12-11-1974



PCT

ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 18/67, C08J 9/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/66643
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. November 2000 (09.11.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03466	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIGO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. April 2000 (17.04.00)	
(30) Prioritätsdaten: 199 19 826.8 30. April 1999 (30.04.99) DE	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(72) Erfinder; und	
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): ARLT, Andreas [DE/DE]; Am Mahlstein 8, D-67273 Weisenheim am Berg (DE). RODEWALD, Dieter [DE/DE]; Krietenstein 17, D-49152 Bad-Essen (DE). HORN, Peter [DE/DE]; Neue Stücker 15, D-69118 Heidelberg (DE). BAUER, Stephan [DE/DE]; Heinrich-Witte-Strasse 40, D-49179 Osterkappeln (DE).	
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYURETHANE FOAMS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHANSCHAUMSTOFFEN

(57) Abstract

According to the inventive method, the polyurethane foams are produced by reacting isocyanates with compounds that react with isocyanates in the presence of foaming agents and optionally, catalysts, additives and/or auxiliary agents. The method is characterised in that the reaction is carried out in the presence of at least one of the following compounds (i): α,β -unsaturated carboxylic acid, α,β -unsaturated carboxylic acid derivative, α,β -unsaturated ketone and or α,β -unsaturated aldehyde.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Treibmitteln und gegebenenfalls Katalysatoren, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von mindestens einer der folgenden Verbindungen (i) durchführt: α,β -ungesättigte Carbonsäure, α,β -ungesättigtes Carbonsäurederivat, α,β -ungesättigtes Keton und/oder α,β -ungesättigtes Aldehyd.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen

Beschreibung

5

- Die Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Treibmitteln und gegebenenfalls Katalysatoren, Zusatzstoffen
10 und/oder Hilfsmitteln sowie auf die Verwendung von α, β -unge-
sättigte Carbonsäuren, α, β -ungesättigten Carbonsäurederivaten,
 α, β -ungesättigten Ketonen und/oder α, β -ungesättigten Aldehyden
in Polyurethanschaumstoffen.
- 15 Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten,
beispielsweise Polyurethanen, die gegebenenfalls Harnstoff
und/oder Isocyanuratstrukturen enthalten, durch Umsetzung von
Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen
in Anwesenheit von Katalysatoren, die die Reaktion der gegenüber
20 Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten beschleunigen und
gegebenenfalls Treibmitteln, Zusatzstoffen, und/oder Hilfsmitteln
ist allgemein bekannt.

Wie auch andere Kunststoffe sind Polyisocyanat-Polyadditions-
25 produkte Alterungsprozessen unterworfen, die im allgemeinen mit
zunehmender Zeit zu einer Verschlechterung der Gebrauchseigen-
schaften führen. Wesentliche Alterungseinflüsse sind beispiels-
weise Hydrolyse, Photooxidation und Thermooxidation, die zu
Bindungsbrüchen in den Polymerketten führen. Bei Polyisocyanat-
30 Polyadditionsprodukten, beispielsweise Polyurethanen, im Folgen-
den auch als PUR bezeichnet, hat speziell die Einwirkung von
Feuchtigkeit und noch verstärkt die Kombination von Feuchtigkeit
und erhöhte Temperatur eine hydrolytische Spaltung der Urethan-
und Harnstoffbindungen zur Folge.

35

Diese Spaltung äußert sich nicht nur in einer signifikanten
Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften, sondern führt auch
zur Bildung von aromatischen Aminen wie z.B. Toluylendiamin (TDA)
und Diaminodiphenylmethan (MDA) oder aliphatischen Aminen wie
40 beispielsweise Hexamethylendiamin oder Isophorondiamin.

Wie in Versuchen festgestellt wurde, wird die Aminbildung von
einer Reihe von Parametern beeinflußt. Insbesondere hohe Tempe-
raturen ab 80°C in Kombination mit hoher Luftfeuchtigkeit führen zur
45 hydrolytischen Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen. Der-
artige Bedingungen sind für einige spezielle Anwendungsgebiete
von PUR-Weichschaumstoffen von Bedeutung.

Ein weiterer Parameter, der die Bildung primärer Amine signifikant beeinflußt, ist die Art und Menge der verwendeten Katalysatoren. Wie in diversen Experimenten nachgewiesen werden konnte, katalysieren die in Polyurethansystemen enthaltenen, für die Urethanisierungs- und Treibreaktion notwendigen Katalysatoren, in erheblichem Maße auch die hydrolytische Rückspaltungsreaktion. Die Anwesenheit von Katalysatoren ist somit eine ganz entscheidende Voraussetzung für die Hydrolyse der Urethan- und Harnstoffbindungen. Darüberhinaus konnte gezeigt werden, daß die Effizienz der Hydrolyse in hohem Maße von der Aktivität und der Art des Katalysators abhängig ist, sowie der Tatsache, ob der Katalysator im System verbleibt oder aus dem Material herausmigrieren kann. Insbesondere tertiäre Aminkatalysatoren mit reaktionsfähigen funktionellen Gruppen wie OH- und NH₂ beschleunigen die Aminbildung durch Absenkung der Aktivierungsenergie für die Spaltreaktion erheblich. Die funktionellen Gruppen bewirken den Einbau der Katalysatoren in das entstehende PUR-Netzwerk und die damit hergestellten Produkte weisen den Vorteil geringerer Geruchs- und Foggingproblematik auf, da die Katalysatoren nach der Fertigstellung des PUR-Produktes nicht durch Diffusion entweichen können. Dasselbe gilt für Rezepturen mit Polyolen, die mit primären oder sekundären Aminen als Startmoleküle hergestellt wurden und somit katalytisch aktiv im Schaum vorliegen. Derartige Polyole kommen in jüngster Zeit vermehrt zum Einsatz. Bei Rezepturen mit solchen Bestandteilen, die als Spezialanwendungen besonderen feucht-warmen Bedingungen ausgesetzt sind, kann die Bildung von primären Aminen als Spaltprodukte nicht ausgeschlossen werden. Bei Schaumstoffen mit Aminkatalysatoren, die keine einbaufähigen funktionellen Gruppen enthalten, entweichen diese dagegen in der Regel bereits kurze Zeit nach der Fertigstellung, bzw. bei der Alterung des Schaumstoffes. Bei solchen Schaumstoffen führen feucht-warmer Bedingungen zu wesentlich geringeren Amingehalten.

Um speziell bei solchen PUR-Produkten, die feucht-warmeren Bedingungen ausgesetzt sind, das Auftreten primärer Amine zu vermindern, war es notwendig, Additive zu finden, die sich mit primären Aminen als Spaltprodukte zu chemisch unbedenklicheren Verbindungen umsetzen. Die Additive sollten dabei die Schäumreaktion nicht wesentlich beeinflussen.

Als Verbindungen, die den Gehalt an primären aromatischen Aminen in Polyurethanweichschaumstoffen vermindern, werden gemäß US 4211847, GB 1565124 und DE-A 2946625 sterisch gehinderte cycloaliphatische Monoisocyanate und Monothioisocyanate verwendet. Diese Isocyanate reagieren aufgrund ihrer sterischen Hinderung und der verglichen zu aromatischen Isocyanaten geringeren Reak-

tivität während der Schäumreaktion nur in geringem Umfang ab, so daß nach Beendigung der Schäumreaktion freies Isocyanat zur Reaktion mit gegebenenfalls vorhandenen aromatischen Aminen zur Verfügung steht. Nachteilig an diesen bekannten Lehren ist, daß die 5 genannten Verbindungen relativ teuer und speziell die beiden zuletzt genannten Verbindungen trotz ihrer sterischen Hinderung zumindest teilweise auch an der Urethanisierungsreaktion beteiligt werden und nicht erst nach der Schäumreaktion mit gebildetem aromatischen Amin reagieren. Zudem neigen diese Isocyanate auf- 10 grund ihres geringen Dampfdrucks dazu, aus dem fertigen Schaum herauszumigrieren und stellen somit eine weitere Gesundheitsgefahr durch Auftreten von freiem Isocyanat dar.

In US 5821292 werden 3-Arylacrylsäureester als Licht-, 15 Oxidations- und Hitzeschutzmittel für organische Polymere beschrieben. Auf eine Verbesserung der hydrolytischen Stabilität und insbesondere eine Reaktion mit primären armatischen und aliphatischen Aminen wird in dieser Schrift nicht eingegangen.

20 DE-A 42 32 420 offenbart die Verwendung von α,β -ungesättigten Estercarboxylaten zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, die eine verbesserte Stauchhärtc und Reißdehnung aufweisen. Salze von α,β -ungesättigten Estercarboxylaten werden hierin als Katalysatoren für die NCO/Wasser-Reaktion verwendet. In einem 25 Nebensatz wird beschrieben, daß die Verbindungen aufgrund des Vorliegens von olefinischen Doppelbindungen in Nachbarschaft zu den Carboxylatgruppen zur Addition von Aminogruppen, die während der langsamten Schaumalterung entstehen, befähigt sind. Nachteilig an diesen Verbindungen ist ihre katalytische Wirkung, die zu 30 einer Beeinträchtigung der Schäumreaktion führt. Die katalytische Wirkung von Additiven zur Reduzierung der Amingehalte in fertigen PUR-Schäumen ist jedoch nicht erwünscht, da dies wie oben beschrieben zu einer weiteren und beschleunigten Bildung primärer Amine führt.

35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, die gegebenenfalls Isocyanurat und/oder Harnstoffstrukturen aufweisen können, bevorzugt Polyurethanweichschaumstoffen, durch Umsetzung von Isocyanaten 40 mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Treibmitteln und gegebenenfalls Katalysatoren, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln zu entwickeln, die es ermöglichen, insbesondere durch hydrolytische Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen entstehende primäre Amine durch eine chemische 45 Reaktion umzusetzen. Insbesondere sollten Additive erfunden werden, die in der Lage sind, den Gehalt an primären, bevorzugt primären aromatischen Aminen in PUR-Weichschaumstoffen zu

reduzieren. Die Aminfänger sollten möglichst kostengünstig und leicht verfügbar sein und sollten ihre Wirkung im fertigen Schaum ohne weitere Nachbehandlung entfalten können. Die Verbindungen (i) sollten bevorzugt keinen zu niedrigen Dampfdruck aufweisen,
5 um eine Migration aus dem Schaumstoff zu vermeiden.

Diese Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, daß man die Umsetzung in Gegenwart von mindestens einer der folgenden Verbindungen (i) durchführt: α,β -ungesättigte Carbonsäure, α,β -ungesättigtes
10 Carbonsäurederivat, α,β -ungesättigtes Keton und/oder α,β -unge-
sättigtes Aldehyd.

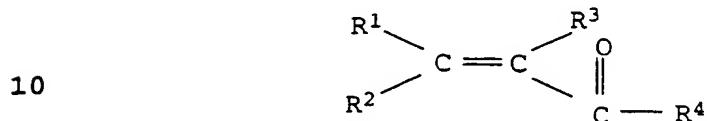
Aufgrund des erfindungsgemäßen Einsatzes von (i) erreicht man,
daß durch eine unerwünschte Spaltung von Urethan- und/oder
15 Harnstoffbindungen gegebenenfalls entstandene freie Aminogruppen durch Reaktion mit den erfindungsgemäßen Verbindungen (i)
gebunden werden.

Sowohl primäre als auch sekundäre Amine sind zur Addition an
20 C=C-Doppelbindungen befähigt, insbesondere wenn diese in Nach-
barschaft zu einer Carbonylgruppe steht. Die nach Michael
benannte Addition des Amins erfolgt dabei an das ungesättigte
System, bei dem die π -Elektronen über die Carbonylgruppe hinweg
delokalisiert sind. Wie in Experimenten festgestellt wurde,
25 reichen Temperaturen von 70 bis 120°C, wie sie unter feucht-warmen
Bedingungen, beispielsweise bei einer Heißdampfsterilisation oder
Reinigung mit heißem Dampf vorkommen können, erstaunlicherweise
aus, um im PUR-Schaumstoff durch hydrolytische Spaltung von
Urethan- und Harnstoffbindungen gebildetes primäres Amin zu-
30 mindest teilweise mit den erfindungsgemäßen Verbindungen (i)
umzusetzen.

Die Verbindungen (i) werden somit in Polyurethanschaumstoffen zur
Reaktion mit Aminogruppen. Die Aminogruppen werden durch Addition
35 an die C=C-Doppelbindungen und unter Ausbildung einer kovalenten
Bindung an die erfindungsgemäßen α,β -ungesättigten Carbonyl-
verbindungen gebunden. Die Diffusion bzw. Migration von primären
Aminen aus den Polyurethanschaumstoffen kann damit erfindungs-
gemäß verhindert werden. Dies gilt insbesondere, wenn die
40 Verbindungen (i) durch das Vorhandensein von einbaufähigen
Gruppen wie OH oder NH₂ in das entstehende Polyurethannetzwerk
eingebaut werden. Damit werden nicht nur die Verbindungen (i)
fixiert und damit deren Diffusion aus den Polyurethanschaum-
stoffen verhindert, sondern auch das an die Verbindung (i) gebun-
45 dene primäre Amin.

Als (i) können allgemein bekannte α,β -ungesättigte Carbonsäuren, α,β -ungesättigte Carbonsäurederivate, α,β -ungesättigte Ketone und/oder α,β -ungesättigte Aldehyde eingesetzt werden.

- 5 Bevorzugt sind Verbindungen (i), die das folgende allgemeine Strukturmerkmal aufweisen:



mit den folgenden Bedeutungen für die Reste R1 bis R4:

- 15 R¹: H, (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₆-C₂₀)-Aryl,
 R²: H, (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₆-C₂₀)-Aryl,
 R³: H, (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₆-C₂₀)-Aryl,
 R⁴: H, (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₆-C₂₀)-Aryl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl,
 -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl-OH, -(C₁-C₁₂)-Alkyl-OH, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl,
 20 - (C₁-C₁₂)-Alkyl-NH₂, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl-NH₂, -O-Benzyl, -O-Aryl,
 -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl-COOH, -O-(C₁-C₁₂)Alkyl-CH(OH)-CH₂-O-(CO)-CHCH₂,
 -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl-O-(CO)-CHCH₂, -O-(C₁-C₁₂)Alkyl-CH(OH)-(C₁-C₁₂)-
 Alkyl-O-(C₁-C₁₂)Alkyl-O-(C₁-C₁₂)Alkyl-CH(OH)-CH₂-O-(CO)-CHCH₂.

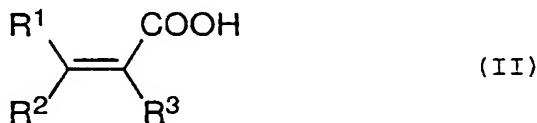
- 25 Besonders bevorzugt als (i) sind die folgenden Verbindungen:
 Acrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Sorbinsäure, Fumarsäure, Zimtsäure, Hydroxyethylacrylat, 3-(Acryloyloxy)-2-Hydroxypropyl-methacrylat, Zimtsäurebenzylester, trans-3-Nonen-2-on, Benzalaceton, Dibenzalaceton, Benzalacetophenon, 1-Methylbenz-
 30 alacetophenon, Crotonaldehyd, Zimtaldehyd, Methylvinylketon und/oder α,β -ungesättigte Polyesterdiole, hergestellt durch Polykondensation von Maleinsäure, Fumarsäure, Methacrylsäure und/oder Acrylsäure mit oligomeren Diolen wie Butandiol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol und/oder Triolen wie Glycerin mit
 35 einem Molekulargewichtsfaktor pro Doppelbindung von 150 bis 3000, einer Funktionalität von 2 bis 6, einer Hydroxylzahl von 20 bis 800 und einer Säurezahl von 0 bis 15.

- Insbesondere werden als (i) die folgenden Verbindungen ein-
 40 gesetzt: Hydroxyethylacrylat, 3-(Acryloyl-oxy)-2-hydroxypropyl-methacrylat, Trans-3-Nonen-2-on, Zimtsäurebenzyl-ester, Croton-säure und/oder α,β -ungesättigte Polyesterdiole (A), hergestellt durch Polykondensation von Maleinsäure, Fumarsäure, Methacryl-säure oder Acrylsäure mit oligomeren Diolen wie Butandiol,
 45 Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol und/oder Triolen wie Glycerin mit einem Molekulargewichtsfaktor pro Doppelbindung

von 150 bis 3000, einer Fuktionalität von 2 bis 6, einer Hydroxylzahl von 20 bis 800 und einer Säurezahl von 0 bis 15.

Neben einer reinen Polykondensation einer α,β -ungesättigten
5 Carbonsäure, bevorzugt Dicarbonsäure mit Diolen und/oder Triolen sind die α,β -ungesättigten Polyesterdiole (A) beispielsweise herstellbar durch Umsetzung von einem mehrwertigen Alkohol (B) mit einer Verbindung (C), die eine Epoxyfunktion und zusätzlich eine gegenüber Alkoholen reaktive funktionelle Gruppe enthält,
10 zu einer Verbindung (D) und Umsetzung dieser Verbindung (D) mit einer α,β -olefinisch ungesättigten Carbonsäure (E) zu der erfindungsgemäßen Verbindung (A) oder durch direkte Umsetzung einer α,β -olefinisch ungesättigten Carbonsäure (E) mit (B) zu einer Verbindung (A). Als Verbindungen (B) kommen mehrwertige,
15 insbesondere zweiwertige Alkohole in Betracht. Vorteilhaft können Alkohole, mit 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen, wie Diole, wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol 2-Methyl-1,3-propandiol
20 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-2-butyl-1,3-propandiol 2,2-Dimethyl-1,4-butandiol, 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol, 2-Buten-1,4-diol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,3-Cyclohexan- diol, Menthol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetra-
25 ethyleneglykol, Dipropylenglykol, Methyldiethanolamin, wie Triole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, und Alkohole mit mindestens vier Hydroxygruppen, wie Pentaerythritol, Sorbitol, Threitol, Mannitol, Dulcitol oder aromatisch-aliphatische oder aromatisch-cycloaliphatische Diole mit 8 bis
30 30 C-Atomen, wobei als aromatische Strukturen heterocyclische Ringsysteme oder vorzugsweise isocyclische Ringsysteme wie Naphthalin- oder insbesondere Benzolderivate wie Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bisphenol A, zweifach symmetrisch ethoxyliertes Bisphenol A, zweifach symmetrisch propoxyliertes
35 Bisphenol A, höher ethoxylierte oder propoxylierte Bisphenol A-Derivate oder Bisphenol F-Derivate, handelsübliche Polyetherole wie Lupranol®, Pluracol® (Fa. BASF), Systol® (Fa. BASF) (Fa. BASF), Baycoll® (Fa. Bayer), Caradol® (Fa. Shell), Arcol® (Fa. Lyondell), Varanol® (Fa. DOW Chemical), Polypol®
40 (Fa. Polioles), Teracol® (Fa. Enichem), sowie Mischungen solcher Verbindungen in Betracht kommen. Als mit den Hydroxylgruppen von (B) reagierende Stoffe (C) können viele Substanzklassen eingesetzt werden, z.B. epoxidierte Olefine, Glycidylester ali-
45 phatischer oder aromatischer Polyole oder Epoxyalkylhalogenide. Beispielsweise sind (+)-1-Chloro-2,3-epoxy-2-methyl-propan, (-)-1-Chloro-2,3-epoxy-2-methylpropan, (1)-Chloro-2,3-epoxy-2-

methyl-propan, insbesondere (+)-1-Chloro-2,3-epoxy-propan, (-)-1-Chloro-2,3-epoxy-propan oder (1)-Chloro-2,3-epoxy-propan sowie Mischungen solcher Verbindungen geeignet. Die Umsetzung zu der erfindungsgemäßen Verbindung (D) kann in an sich bekannter Weise vorgenommen werden, wie beispielsweise in C.A. May, Epoxy Resins Chemistry and Technology, Marcel Dekker Inc., New York/Basel, 1988 beschrieben. Derartige Verbindungen sind an sich bekannt. Besonders bevorzugt sind Polyglycidylverbindungen vom Bisphenol-A-Typ und Glycidylether mehrfunktioneller Alkohole, z.B. des Butandiols, des Hexandiols, des Neopentylglycols, des 1,4-Cyclohexandimethanols, des Glycerins und des Pentaerythrins, beispielsweise Epikote 812, Epikote 828 und Epikote 162 der Firma Shell oder Heloxy 68 und Heloxy 107 der Firma Rhône-Poulenc. Die Verbindung (D) kann aus der Reaktionsmischung nach bekannten Methoden, z.B. durch Extraktion, Fällung oder Sprühtrocknung, isoliert oder vorteilhaft zur Herstellung der Verbindung (A) eingesetzt werden. Als Verbindung (E) kommen in erster Linie Carbonsäuren der Formel (II)



in Betracht, in der R¹, R² und R³ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkylreste darstellen, wobei Maleinsäure, Fumarsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind. Es können auch Gemische verschiedener solcher Carbonsäuren eingesetzt werden.

Die Umsetzung zu der erfindungsgemäßen Verbindung (A) kann in an sich bekannter Weise vorgenommen werden, vorzugsweise bei 90 bis 130°C, besonders bevorzugt 100 bis 110°C und vorteilhaft so lange, bis das Reaktionsgemisch eine Säurezahl unter 5 mg KOH/g aufweist.

Besonders bevorzugt ist die Umsetzung von (B) mit (E) zu der erfindungsgemäßen Verbindung (A).

Als Katalysatoren für die Umsetzung einer Verbindung (D) mit einer Verbindung (E) können z.B. KOH, quartäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen, tertiäre Amine, Phosphine wie Triphenylphosphin oder Lewisbasen wie Thiodiglycol eingesetzt werden.

Die Katalysatoren werden bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 5, besonders bevorzugt von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Verbindung (D), verwendet.

Die Mitverwendung eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels ist nicht erforderlich, wird aber bevorzugt.

- Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind Kohlenwasser-
- 5 stoffe, insbesondere Toluot Xylol oder Cyclohexan, Ester, ins-
besondere Ethylglykolacetat, Ethylacetat oder Butylacetat, Amide,
insbesondere Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon, Sulfoxide,
insbesondere Dimethylsulfoxid, Ketone, insbesondere Methylethyl-
keton oder Cyclohexanon, Ether, insbesondere Diisopropylether
10 oder Methyl-tert.-butylether oder bevorzugt cyclische Ether,
insbesondere Tetrahydrofuran oder Dioxan. Die Lösungsmittel oder
Verdünnungsmittel können einzeln oder als Gemisch eingesetzt
werden.
- 15 Zur Vermeidung einer vorzeitigen Polymerisation wird die Um-
setzung insbesondere mit Acrylsäure oder Methacrylsäure zweck-
mäßigerweise in Gegenwart geringer Mengen von Inhibitoren durch-
geführt. Dabei kommen die üblichen, zur Verhinderung einer
thermischen Polymerisation verwendeten Verbindungen, z.B. vom
20 Typ des Hydrochinons, der Hydrochinorunonoalkylether, des 2,6-Di-
tert.-butyl-phenols, der N-Nitrosamine der Phenothiazine oder der
Phosphorsäureester in Betracht. Sie werden im allgemeinen in
Mengen von 0,005 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Verbindung (E),
eingesetzt.
- 25 Die Verbindung (A) kann aus der Reaktionsmischung nach bekannten
Methoden, z.B. durch Extraktion, Fällung, Trocknung oder Sprüh-
trocknung isoliert werden.
- 30 Wie bereits oben erwähnt, führen α,β -ungesättigte Carbonyl-
verbindungen mit zusätzlichen funktionellen Gruppen wie OH und
NH₂, die ins PUR-Netzwerk eingebaut werden, zu einer besonders
signifikanten Reduzierung der MDA- und TDA-Gehalte. Beispiels-
haft seien genannt Hydroxyethylacrylat oder 3-(Acryloyl-oxy)-2-
- 35 hydroxypropylmethacrylat. In ähnlicher Weise wirken Polyole
mit integrierten C=C-Doppelbindungen in Konjugation zur Carbonyl-
gruppe.
- Besonders bevorzugt sind im allgemeinen solche Verbindungen (i),
40 die sich gut in den Isocyanaten oder den gegenüber Isocyanaten
reaktiven Verbindungen lösen. Bevorzugt wird (i) in Mischung mit
den Isocyanaten eingesetzt.
- In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Poly-
- 45 urethanschaumstoffe setzt man (i) bevorzugt in einer Menge von
0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen
auf das Gewicht der Polyurethanschaumstoffe, ein.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Polyurethanschaumstoffe weisen den besonderen Vorteil auf, daß gegebenenfalls durch Hydrolyse entstehende primäre Amine, insbesondere primäre aromatische Amine, durch die Verbindungen (i) in eine unbedenkliche Form überführt werden. Die Polyurethanschaumstoffe, insbesondere Matratzen, Polsterungen von Möbeln oder Teppichhinterschäumungen, enthalten somit besonders bevorzugt Produkte der Umsetzung von primären und/oder sekundären Aminen, bevorzugt aromatischen Aminen, mit den dargestellten Verbindungen (i), d.h. den α,β -ungesättigten Carbonsäuren, α,β -ungesättigten Carbonsäure-derivaten, α,β -ungesättigten Ketonen und/oder α,β -ungesättigten Aldehyden.

Bevorzugt ist demnach die Verwendung von α,β -ungesättigte Carbonsäuren, α,β -ungesättigten Carbonsäurederivaten, α,β -ungesättigten Ketonen und/oder α,β -ungesättigten Aldehyden in Polyurethanschaumstoffen mit einem verminderten Gehalt an primären Aminen, insbesondere durch Reaktion der Verbindungen (i) mit den Aminogruppen in den Polyurethanschaumstoffen, demnach die Verwendung von α,β -ungesättigte Carbonsäuren, α,β -ungesättigten Carbonsäure-derivaten, α,β -ungesättigten Ketonen und/oder α,β -ungesättigten Aldehyden in Polyurethanschaumstoffen zur Umsetzung mit primären Aminen.

Als Isocyanate kommen in den Verfahren zur Herstellung der Polyurethanschaumstoffe beispielsweise nachfolgend beschriebene Verbindungen in Frage:

Als Isocyanate können die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen organischen Isocyanate, bevorzugt mehrfunktionelle, besonders bevorzugt Diisocyanate, eingesetzt werden.

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecan-diisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetramethylen-diisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluolen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, aromatische Diisocyanate, wie z.B. 2,4- und 2,6-Toluyl-en-diisocyanat (TDI) und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden

10

Isomerengemische, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Mischungen aus NDI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl (TODI), Mischungen aus 5 TODI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenylpolymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylendiisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate 10 können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden.

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d.h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielhaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretdion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende organische, vorzugsweise aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, modifizierte 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanatmischungen, modifiziertes NDI, modifiziertes TODI, modifiziertes Roh-MDI und/oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat, wobei als Di- bzw. Polyoxyalkylenglykole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, beispielsweise genannt seien: Diethylen-, Dipropylenglykol, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyethylen-glykole, -triole und/oder -tetrole. Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 25 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus beispielsweise Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, 35 TODI, Mischungen aus NDI und Isomeren des MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanaten oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanuratringe enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, z.B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat.

Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit 45 unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z.B. 2,4'-, 4,4'-Diphenyl-methan-diisocyanat, NDI, TODI, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat gegebenenfalls gemischt werden.

Bevorzugt werden als Isocyanate in den erfindungsgemäßen Mischungen bzw. Verfahren 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, NDI, Hexamethylendiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat eingesetzt,
5 wobei diese Isocyanate sowohl in beliebigen Mischungen als auch wie bereits beschrieben modifiziert eingesetzt werden können.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mit üblicherweise mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, üblicherweise
10 Hydroxyl- und/oder Aminogruppen, werden zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem Molekulargewicht von üblicherweise 60 bis 10000, verwendet. Bewährt haben sich z.B. Polyether-polyamine und/oder vorzugsweise Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyether-
15 polyole, Polyester-polyole, Polythioether-polyole, Polyester-amide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppen-haltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyester-polyole und/oder Polyether-polyole, die nach bekannten
20 Verfahren hergestellt werden können.

Die Polyester-polyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von üblicherweise 500 bis 3000, vorzugsweise 1200 bis 3000 und
25 insbesondere 1800 bis 2500.

Die Polyether-polyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6 und üblicherweise Molekulargewichte von 500 bis 8000.
30

Als Polyether-polyole eignen sich beispielsweise auch polymer-modifizierte Polyether-polyole, vorzugsweise Pfropf-polyether-polyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol
35 oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril hergestellt werden können.

Die Polyether-polyole können ebenso wie die Polyester-polyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Ferner
40 können sie mit den Pfropf-polyether-polyolen oder Polyesterpolyolen sowie hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polyacetalen und/oder Polycarbonaten gemischt werden.

Als Polyolkomponenten werden dabei für Polyurethanhartschaumstoffe, die gegebenenfalls Isocyanuratstrukturen aufweisen können, hochfunktionelle Polyole, insbesondere Polyetherpolyole auf Basis hochfunktioneller Alkohole, Zuckeralkohole und/oder

12

Saccharide als Startermoleküle, für flexible Schäume 2- und/oder 3-funktionelle Polyether- und/oder Polyesterpolyole auf Basis Glyzerin und/oder Trimethylolpropan und/oder Glykolen als Startermoleküle bzw. zu veresternde Alkohole eingesetzt. Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt dabei nach einer bekannten Technologie. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung der Polyole sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen.

Zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen verwendet man bevorzugt Polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 2,2 und keine Vernetzungsmittel.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden. Beispielsweise zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften der mit diesen Substanzen hergestellten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, z.B. der Härte, kann sich der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel können Wasser, Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten von 60 bis <500, vorzugsweise von 60 bis 300 verwendet werden. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decanediol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber den Isocyanaten reaktiven Verbindungen zum Einsatz, wobei thermoplastische Polyurethane bevorzugt ohne Vernetzungsmittel hergestellt werden.

Als gegenüber Isocyanate reaktive Verbindungen werden per Definition nur solche behandelt, die nicht unter die Definition von (i) fallen.

- 5 Als Katalysatoren kommen allgemein übliche Verbindungen in Betracht, beispielsweise organische Amine, beispielsweise Triethylamin, Triethylendiamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Pentamethyldiethylentriamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol, Dimethylethanolamin, Tetramethylhexamethylendiamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-(3-Aminopropyl)imidazol, N-(3-Aminopropyl)-2-Methylimidazol, 1-(2-Hydroxyethyl)imidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-dimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiparazin-diisopropylether, Dimethylpiparazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylenediamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotiazin, oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Amine, wobei auch höhermolekulare tertiäre Amine, wie sie beispielsweise in DE-A 28 12 256 beschrieben sind, möglich sind.
- 10 Des weiteren können als Katalysatoren für diesen Zweck übliche organische Metallverbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze
- 15 von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutyl-zinndiacetat, Dibutyl-zinndilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Bevorzugt können tertiäre aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine in den Mischungen in den Mischungen enthalten sein, besonders bevorzugt Triethylendiamin.
- 20 35 Als Treibmittel können gegebenenfalls, bevorzugt zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen, allgemein bekannte Treibmittel, wie z.B. Stoffe, die einen Siedepunkt unter Normaldruck im Bereich von -40°C bis 120°C besitzen, Gase und/oder feste Treibmittel und/oder Wasser in üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise Kohlendioxid, Alkane und/oder Cycloalkane wie beispielsweise Isobutan, Propan, n- oder iso-Butan, n-Pantan und Cyclopantan, Ether wie beispielsweise Diethylether, Methylisobutylether und Dimethylether, Stickstoff, Sauerstoff, Helium,
- 25 40 45 Argon, Lachgas, halogenierte Kohlenwasserstoffe und/oder teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Trifluormethan, Monochlortrifluorethan, Difluorethan, Pentafluorethan,

Tetrafluorethan oder Mischungen, die mindestens zwei der beispielhaft genannten Treibmittel enthalten.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen genannt.

- 10 Die Ausgangsstoffe für die Herstellung der Polyurethanschaumstoffe sind beispielhaft bereits beschrieben worden. Üblicherweise werden die organischen Polyisocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 60 bis 10000 g/mol in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß 15 das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,5 bis 5 : 1 vorzugsweise 0,9 bis 3 : 1 und insbesondere 0,95 bis 2 : 1 beträgt.
- 20 Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, daß die Polyurethane zumindest teilweise Isocyanuratgruppen gebunden enthalten. In diesen Fällen kann ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1 bevorzugt gewählt werden.
- 25 Die Polyurethanschaumstoffe können beispielsweise nach dem one-shot Verfahren, oder dem bekannten Prepolymer-Verfahren hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen,
- 30 Reaktionsextrudern oder Bandanlagen.

Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Polyurethanschaumstoffe nach dem Zweikomponentenverfahren herzustellen und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen und gegebenenfalls 35 die Katalysatoren, Treibmittel und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe in der A-Komponente zu vereinigen und als B-Komponente die Isocyanate und Katalysatoren und/oder Treibmittel einzusetzen. Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

40 Bevorzugt werden erfindungsgemäß Polsterungen für Möbel oder Automobile, Matratzen, insbesondere Krankenhausmatratzen, Teppichhinterschäumungen, PUR-Schäume zur Hinterschäumung von Instrumententafeln oder Lenkrädern oder Schuhsohlen hergestellt.

45

Beispiele

Um Bedingungen, wie sie bei oben erwähnten Spezialanwendungen vorkommen können, zu simulieren, wurde mit Proben nachfolgend genannter Weichschaumstoffe eine Feuchtwärmealterung durchgeführt. Hierzu wurden jeweils Probewürfel der zu testenden Schaumstoffe mit der Kantenlänge 3 cm bei 90°C und 90 % rel. Luftfeuchtigkeit für 72 Stunden im Klimaschrank gealtert. Unter diesen Bedingungen kann es zu einer hydrolytischen Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen und damit zur Bildung primärer aromatischer Amine kommen. Das gebildete Amin wurde anschließend mittels einer von Prof. Skarping, Universität L und, entwickelten Methode extrahiert. Hierzu wurde der Schaum mit 10 ml Essigsäure ($w = 1$ Gew.-%) 10 mal ausgequetscht. Die Essigsäure wurde bei zusammen- gedrückter Schaumprobe in einen 50-ml-Meßkolben überführt. Der Vorgang wurde zwei mal wiederholt und der Meßkolben wurde bis zur Meßmarke mit Essigsäure aufgefüllt. Anschließend wurde der MDA/TDA-Gehalt der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion bestimmt. Die in der Tabelle angegebenen MDA/TDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten des gebildeten MDA/TDA im PUR-Schaumstoff.

Beispiel 1

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes durch Vermischen von 750 g A-Komponente mit 354 g B-Komponente (Index 90) und Überführen des aufschäumenden Gemisches in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform (40 x 40 x 10 cm), wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauen:

A-Komponente

97 Teile eines Polyols mit der Hydroxylzahl (OHZ) von 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,3 und einem Ethylenoxid (EO)/ Propylenoxid (PO)-Verhältnis von 14/86,

3 Teile eines Polyols mit der OHZ 42 mg KOH/g, eine mittleren Funktionalität von 3 und einem PO/EO-Verhältnis von 30/70,

3,31 Teile Wasser,
0,8 Teile Aminopropylimidazol,
0,6 Teile Lupragen® N 107, OHZ: 421 (BASF Aktiengesellschaft),
0,5 Teile Tegostab B 8631 (Goldschmidt).

B-Komponente

Mischung aus einem Polymer-MDI mit einem Anteil von 50 % und einem difunktionellem MDI-Gemisch mit einem Anteil von 50 %.

- 5 Dieses System beinhaltet als einbaubare Katalysatoren Amino-propylimidazol und Lupragen® N 107 (BASF Aktiengesellschaft). Es wurde ausgewählt, um die besondere Wirksamkeit der zugesetzten Additive bei PUR-Rezepturen mit einbaufähigen Katalysatoren und
 10 katalytisch aktiven Spacerpolyolen zu verdeutlichen, wie die deutliche Reduzierung der MDA-Gehalte der Schaumstoffe mit Zusatz von α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen verglichen zum Vergleichssystem in der Tabelle 1 zeigt.

- 15 Tabelle 1: Vergleich der MDA-Gehalte von PUR-Weichschaumstoffen ohne (Schaumstoff 1) und mit Zusatz von α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen (Schaumstoffe 2 bis 8)

	Schaumstoff	1	2	3	4	5	6	7	8
20	Hydroxyethylacrylat [Gew.-% zu (A)]	-	10	-	-	-	-	-	-
25	3-(Acryloyl-oxy)-2-hydroxy-propyl-methacrylat	-	-	10	-	-	-	-	-
Laromer® 8765 [Gew.-% zu A]	-	-	-	10	-	-	-	-	-
30	Lupragen® VP 9198 [Gew.-% zu A]	-	-	-	-	10	-	-	-
Trans-3-Nonen-2-on [Gew.-% zu (A)]	-	-	-	-	-	-	9,6	-	-
35	Zimtsäurebenzylester [Gew.-% zu (B)]	-	-	-	-	-	-	7,2	-
Crotonsäureanhydrid [Gew.-% zu (B)]	-	-	-	-	-	-	-	-	2
Startzeit [s]	13	15	15	15	20	15	25	20	
Gelzeit [s]	80	90	95	95	95	85	95	95	
Steigzeit [s]	100	110	150	115	110	120	120	140	
4,4'-MDA [ppm] o.L.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
2,4'-MDA [ppm] o.L.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
4,4'-MDA [ppm] m.L.	397	31	59	55	43	223	155	98	
2,4'-MDA [ppm] m.L.	687	86	134	118	105	391	321	184	

40

(A): Zugabe von (i) zur Polyol-Komponente

(B): Zugabe von (i) zur Isocyanat-Komponente

o.L.: Extraktion nach Verarbeitung des Schaumstoffes

m.L.: Extraktion nach Feucht-Wärme-Alterung von 3 Tagen bei 90°C
 45 und 90 % rel. Luftfeuchtigkeit im Klimaschrank

17

Laromer® 8765 (BASF Aktiengesellschaft): OH-gruppenhaltiger Bisacrylsäurester mit einem Molekulargewicht von 346,4 g/mol und einer OHZ-Zahl von 323 mg KOH/g.

5 Lupragen® VP 9198 (BASF Aktiengesellschaft): α,β -ungesättigtes Polyesterdiol mit einer OH-Zahl von 336 mg KOH/g, einer Säurezahl von 0,7 und einem Molekulargewichtsfaktor pro Doppelbindung von 262, hergestellt durch Polykondensation von Maleinsäureanhydrid, 1,3-Propandiol und Diethylenglykol im Molverhältnis 1:1:1.

10

Beispiel 2

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes, der als Modell für Standardweichschaumstoffe herangezogen wurde, durch Ver-
15 mischen von 750 g A-Komponente mit 349 g B-Komponente (Index 90) und Überführen des aufschäumenden Gemisches in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform (40 x 40 x 10 cm), wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauen:

20 A-Komponente

97 Teile eines Polyols mit der OHZ 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,3 und einem EO/PO-Verhältnis von 14/86,

25 3 Teile eines Polyols mit der OHZ 42 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 3 und einem PO/EO-Verhältnis von 30/70,

3,31 Teile Wasser,

0,22 Teile 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan,

30 0,14 Teile Lupragen® N 206 (BASF Aktiengesellschaft),
0,5 Teile Tegostab B 8631 (Goldschmidt).

35

40

45

B-Komponente

Mischung aus einem Polymer-MDI mit einem Anteil von 50 % und einem difunktionellem MDI-Gemisch mit einem Anteil von 50 %.

5

Tabelle 2: Vergleich der MDA-Gehalte von PUR-Weichschaumstoffen ohne (Schaumstoff 9) und mit Zusatz von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen (Schaumstoff 10 und 11)

10

Schaumstoff	9	10	11
Hydroxyethylacrylat [Gew.-% zu (A)]	-	10	
Laromer® 8765 [Gew.-% zu (A)]	-	-	10
Startzeit [s]	13	15	-
Gelzeit [s]	45	70	-
Steigzeit [s]	80	-	-
4,4'-MDA [ppm] o.L.	<1	<1	<1
2,4'-MDA [ppm] o.L.	<1	<1	<1
4,4'-MDA [ppm] m.L.	32	20	25
2,4'-MDA [ppm] m.L.	78	57	64

20

(A): Zugabe von (i) zur Polyol-Komponente

(B): Zugabe von (i) zur Isocyanat-Komponente

o.L.: Extraktion nach Verarbeitung des Schaumstoffes

25 m.L.: Extraktion nach Feucht-Wärme-Alterung von 3 Tagen bei 90°C und 90 % rel. Luftfeuchtigkeit im Klimaschrank

Beispiel 3

30 Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes durch Vermischen von 750 g A-Komponente mit 275 g B-Komponente (Index 115) und Überführen des aufschäumenden Gemisches in eine offene Form mit einem Volumen von 40 l, wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauen:

35

A-Komponente

100 Teile Lupranol® 2080 (BASF),
 2,65 Teile Wasser,
 40 0,25 Teile Lupragen® N 101 (BASF),
 0,04 Teile Lupragen® N 206 (BASF),
 0,20 Teile Zinndioktoat,
 0,80 Teile Silikonstabilisator BF 2370

45

B-Komponente

Lupranat® T 80 (BASF)

5 Tabelle 3: Vergleich der TDA-Gehalte von PUR-Weichschaumstoffen ohne (Schaumstoff 12) und mit Zusatz von α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen (Schaumstoff 13 bis 16)

	Schaumstoff	12	13	14	15	16
10	Hydroxyethylacrylat [Gew.-% zu (A)]	-	5	-	-	-
15	3-(Acryloyl-oxy)-2-hydroxypropyl-methacrylat [Gew.-% zu (A)]	-	-	5	-	-
20	Laromer® 8765 (BASF AG) [Gew.-% zu A]	-	-	-	10	-
	Lupragen® VP 9198 (BASF AG) [Gew.-% zu A]	-	-	-	-	10
	2,4-TDA [ppm] o.L.	<1	<1	<1	<1	<1
	2,6-TDA [ppm] o.L.	<1	<1	<1	<1	<1
	2,4-TDA [ppm] m.L.	31	10	7	9	3
	2,6-TDA [ppm] m.L.	8	6	4	5	2

(A): Zugabe von (i) zur Polyol-Komponente

25 (B): Zugabe von (i) zur Isocyanat-Komponente

o.L.: Extraktion nach Verarbeitung des Schaumstoffes

m.L.: Extraktion nach Feucht-Wärme-Alterung von 3 Tagen bei 90°C und 90 % rel. Luftfeuchtigkeit im Klimaschrank.

30 Die Nachweisgrenze der kapillarelektrophoretischen Bestimmung beträgt 1 ppm.

Die erfindungsgemäßen Vorteile, d.h. der deutlich gesenkte Gehalt an primären aromatischen Aminen nach einer Lagerung unter feuchtwarmen Bedingungen konnte somit überzeugend nachgewiesen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen durch
 5 Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Treibmitteln und gegebenenfalls Katalysatoren, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von mindestens einer der folgenden Verbindungen (i) durchführt:
 10 α,β -ungesättigte Carbonsäure, α,β -ungesättigtes Carbonsäurerivat, α,β -ungesättigtes Keton und/oder α,β -ungesättigtes Aldehyd.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
 15 als (i) $R^1R^2-C=CR^3COR^4$ einsetzt mit den folgenden Bedeutungen

R¹: H, (C₁-C₁₂) -Alkyl, (C₆-C₂₀) -Aryl,
 R²: H, (C₁-C₁₂) -Alkyl, (C₆-C₂₀) -Aryl,
 R³: H, (C₁-C₁₂) -Alkyl, (C₆-C₂₀) -Aryl,
 20 R⁴: H, (C₁-C₁₂) -Alkyl, (C₆-C₂₀) -Aryl, -O-(C₁-C₁₂-)-Alkyl,
 -O-(C₁-C₁₂-)-Alkyl-OH, -(C₁-C₁₂-)-Alkyl-OH,
 -O-(C₁-C₁₂-)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂-)-Alkyl-NH₂,
 -(C₁-C₁₂-)-Alkyl-NH₂, -O-Benzyl, -O-Aryl,
 -O-(C₁-C₁₂-)-Alkyl-COOH,
 25 -O-(C₁-C₁₂)Alkyl-CH(OH)-CH₂-O-(CO)-CHCH₂,
 -O-(C₁-C₁₂-)-Alkyl-O-(CO)-CHCH₂,
 -O-(C₁-C₁₂)Alkyl-CH(OH)-(C₁-C₁₂)Alkyl-O-(C₁-C₁₂)Alkyl-
 O-(C₁-C₁₂)Alkyl-CH(OH)-CH₂-O-(CO)-CHCH₂.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
 30 als (i) Acrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Sorbinsäure, Fumarsäure, Zimtsäure, Hydroxyethylacrylat, 3-(Acryloyl-oxy)-2-Hydroxypropylmethacrylat, Zimtsäurebenzylester, trans-3-Nonen-2-on, Benzalacetin, Dibenzalacetin, Benzal-acetophenon, 1-Methylbenzalacetophenon, Crotonaldehyd, Zimt-aldehyd, Methylvinylketon und/oder α,β -ungesättigte Polyesterdiole, hergestellt durch Polykondensation von Maleinsäure, Fumarsäure, Methacrylsäure und/oder Acrylsäure mit oligomeren Diolen wie Butandiol, Diethylenglykol, Propylen-glykol, 1,3-Propandiol und/oder Triolen wie Glycerin mit einem Molekulargewichtsfaktor pro Doppelbindung von 150 bis 40 3000, einer Funktionalität von 2 bis 6, einer Hydroxylzahl von 20 bis 800 und einer Säurezahl von 0 bis 15, einsetzt.

21

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
(i) in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das
Gewicht der Polyurethanschaumstoffe, einsetzt.
- 5 5. Polyurethanschaumstoffe erhältlich nach einem Verfahren gemäß
Anspruch 1.
6. Polyurethanschaumstoffe enthaltend Produkte der Umsetzung
von primären und/oder sekundären Aminen mit α,β -unge-
10 sättigten Carbonsäuren, α,β -ungesättigten Carbonsäure-
derivaten, α,β -ungesättigten Ketonen und/oder
 α,β -ungesättigten Aldehyden.
7. Verwendung von α,β -ungesättigte Carbonsäuren, α,β -unge-
15 sättigten Carbonsäurederivaten, α,β -ungesättigten Ketonen
und/oder α,β -ungesättigten Aldehyden in Polyurethanschaum-
stoffen mit einem verminderten Gehalt an primären Aminen.
8. Verwendung von α,β -ungesättigte Carbonsäuren,
20 α,β -ungesättigten Carbonsäurederivaten, α,β -ungesättigten
Ketonen und/oder α,β -ungesättigten Aldehyden in Polyurethan-
schaumstoffen zur Umsetzung mit primären Aminen.

25

30

35

40

45



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No

PCT/EP 00/03466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08G18/67 C08J9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 432 444 A (BAYER) 19 June 1991 (1991-06-19) page 2, line 38 - line 52 page 5, line 41 -page 6, line 25; claims 1,4 ----	1-3
A	EP 0 022 336 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 14 January 1981 (1981-01-14) page 1, line 11 -page 2, line 31; claims 1-5 ----	1
A	FR 2 167 705 A (KNAPSACK) 24 August 1973 (1973-08-24) page 3, line 1 - line 7; claims 1,3 -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

25 August 2000

06/09/2000

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Appl. No.

PCT/EP 00/03466

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 432444	A 19-06-1991	DE 3938062	A	23-05-1991
		CA 2028678	A	17-05-1991
		DE 59007250	D	27-10-1994
		JP 3185019	A	13-08-1991
EP 22336	A 14-01-1981	US 4239642	A	16-12-1980
		CA 1141069	A	08-02-1983
		JP 1146053	C	12-05-1983
		JP 56010518	A	03-02-1981
		JP 57034850	B	26-07-1982
FR 2167705	A 24-08-1973	DE 2200750	A	19-07-1973
		BE 793713	A	05-07-1973
		CA 1007800	A	29-03-1977
		GB 1374221	A	20-11-1974
		NL 7300197	A	10-07-1973
		SE 409872	B	10-09-1979
		US 3847843	A	12-11-1974

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03466

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/67 C08J9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 432 444 A (BAYER) 19. Juni 1991 (1991-06-19) Seite 2, Zeile 38 - Zeile 52 Seite 5, Zeile 41 -Seite 6, Zeile 25; Ansprüche 1,4 ----	1-3
A	EP 0 022 336 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 14. Januar 1981 (1981-01-14) Seite 1, Zeile 11 -Seite 2, Zeile 31; Ansprüche 1-5 ----	1
A	FR 2 167 705 A (KNAPSACK) 24. August 1973 (1973-08-24) Seite 3, Zeile 1 - Zeile 7; Ansprüche 1,3 -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. August 2000

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

06/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03466

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
EP 432444	A 19-06-1991	DE 3938062	A	23-05-1991	
		CA 2028678	A	17-05-1991	
		DE 59007250	D	27-10-1994	
		JP 3185019	A	13-08-1991	
EP 22336	A 14-01-1981	US 4239642	A	16-12-1980	
		CA 1141069	A	08-02-1983	
		JP 1146053	C	12-05-1983	
		JP 56010518	A	03-02-1981	
		JP 57034850	B	26-07-1982	
FR 2167705	A 24-08-1973	DE 2200750	A	19-07-1973	
		BE 793713	A	05-07-1973	
		CA 1007800	A	29-03-1977	
		GB 1374221	A	20-11-1974	
		NL 7300197	A	10-07-1973	
		SE 409872	B	10-09-1979	
		US 3847843	A	12-11-1974	

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 02 JUL 2001
WIPO
PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049951	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03466	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17/04/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 30/04/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G18/67		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts. <input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT). Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.
3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten: I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 02/10/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 28.06.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde: Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Ehrenreich, W Tel. Nr. +49 89 2399 8675





INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03466

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-19 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-6 eingegangen am 05/05/2001 mit Schreiben vom 03/05/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.
4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
- Beschreibung, Seiten:
 - Ansprüche, Nr.:
 - Zeichnungen, Blatt:



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03466

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1,4,5,6
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	2,3
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-6
	Nein: Ansprüche	

**2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt**



Zu Punkt V

Das folgende Dokument wird in diesem Bericht zitiert:

D3 DE-A 2 200 750 (entspricht FR-A 2 167 705)

Neuheit, Art. 33(2):

Das beanspruchte Verfahren ist auf die Herstellung von Polsterungen, Matratzen, Teppichhinterschäumungen, PU-Schäumen zur Hinterschäumung von Instrumententafeln oder Lenkrädern, und Schuhsohlen auf Basis von PU-Weichschaumstoffen gerichtet, beschreibt jedoch als technisch zu realisierende Verfahrensstufe lediglich die Umsetzung von Isocyanaten mit isocyanatreaktiven Verbindungen und bestimmten unter (i) charakterisierten α,β -ungesättigten Substanzen, deren Ergebnis der Weichschaumstoff an sich ist. Der Gegenstand des Anspruchs 1 muß daher als Verfahren zur Herstellung von PU-Weichschaumstoffen interpretiert werden, die zur Herstellung von Polsterungen etc. geeignet sind. Eine derartige Zweckangabe ist jedoch nicht einschränkend.

Im Hinblick auf obige Ausführungen ist das Beispiel 2 von D3 als neuheitsschädlich für den Gegenstand der Ansprüche 1,4 und 5 anzusehen, da es die Herstellung eines PU-Weichschaumblocks unter Zusatz von 0,5 Gew.-Teilen Maleinsäuredimethylester (i) beschreibt. Da davon auszugehen ist, daß PU-Weichschäume gemäß Beispiel 2 von D3 in geringer Menge primäre/sekundäre Amine abspalten, die dann mit dem Maleinsäuredimethylester (i) unter Michael-Addition reagieren und den Schaum verunreinigen, ist dieses Beispiel auch als neuheitsschädlich für den Gegenstand des Anspruchs 6 anzusehen.

Erfinderische Tätigkeit, Art. 33(3):

In Anbetracht der vorstehenden Einwände bezüglich der Neuheit muß es als Routinetätigkeit des Fachmanns angesehen werden, anstelle von (i) gemäß D3 andere bekannte und in den Ansprüchen 2 und 3 genannte α,β -ungesättigte Verbindungen (i) einzusetzen. Die erforderliche Tätigkeit des Gegenstands der Ansprüche 2 und 3 kann daher nicht anerkannt werden.



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polsterungen für Möbel oder
 5 Automobile, Matratzen, Teppichhinterschäumungen, Polyurethanschäume zur Hinterschäumung von Instrumententafeln oder Lenkrädern oder Schuhsohlen auf der Basis von Polyurethanweichschaumstoffen durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von
 10 Treibmitteln und gegebenenfalls Katalysatoren, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von mindestens einer der folgenden Verbindungen (i) durchführt: α,β -ungesättigte Carbonsäure, α,β -ungesättigtes Carbonsäurederivat, α,β -ungesättigtes Keton und/oder α,β -ungesättigtes Aldehyd.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als (i) $R^1R^2-C=CR^3COR^4$ einsetzt mit den folgenden Bedeutungen
 20 R^1 : H, (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_6-C_{20}) -Aryl,
 R^2 : H, (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_6-C_{20}) -Aryl,
 R^3 : H; (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_6-C_{20}) -Aryl,
 R^4 : H, (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_6-C_{20}) -Aryl, $-O-(C_1-C_{12}-)-Alkyl$,
 - $O-(C_1-C_{12}-)-Alkyl-OH$, $-(C_1-C_{12}-)-Alkyl-OH$,
 25 $-O-(C_1-C_{12}-)-Alkyl$, $-O-(C_1-C_{12}-)-Alkyl-NH_2$,
 $-(C_1-C_{12}-)-Alkyl-NH_2$, $-O-Benzyl$, $-O-Aryl$,
 $-O-(C_1-C_{12}-)-Alkyl-COOH$,
 $-O-(C_1-C_{12})Alkyl-CH(OH)-CH_2-O-(CO)-CHCH_2$,
 $-O-(C_1-C_{12}-)-Alkyl-O-(CO)-CHCH_2$,
 30 $-O-(C_1-C_{12})Alkyl-CH(OH)-(C_1-C_{12})Alkyl-O-(C_1-C_{12})Alkyl-$
 $O-(C_1-C_{12})Alkyl-CH(OH)-CH_2-O-(CO)-CHCH_2$.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als (i) Acrylsäure, Crotionsäure, Isocrotonsäure, Sorbinsäure, Fumarsäure, Zimtsäure, Hydroxyethylacrylat, 3-(Acryloyloxy)-2-Hydroxypropylmethacrylat, Zimtsäurebenzylester, trans-3-Nonen-2-on, Benzalaceton, Dibenzalaceton, Benzalacetophenon, 1-Methylbenzalacetophenon, Crotonaldehyd, Zimtaldehyd, Methylvinylketon und/oder α,β -ungesättigte Polyesterdirole, hergestellt durch Polykondensation von Maleinsäure, Fumarsäure, Methacrylsäure und/oder Acrylsäure mit oligomeren Diolen wie Butandiol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol und/oder Triolen wie Glycerin mit einem Molekulargewichtsfaktor pro Doppelbindung von 150 bis 40 3000, einer Funktionalität von 2 bis 6, einer Hydroxylzahl von 20 bis 800 und einer Säurezahl von 0 bis 15, einsetzt.
 45



21

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
(i) in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das
Gewicht der Polyurethanschaumstoffe, einsetzt.
 - 5 5. Polsterungen für Möbel oder Automobile, Matratzen, Teppich-
hinterschäumungen, Polyurethanschäume zur Hinterschäumung von
Instrumententafeln oder Lenkrädern oder Schuhsohlen auf der
Basis von Polyurethanweichschaumstoffen erhältlich nach einem
Verfahren gemäß Anspruch 1.
- 10
6. Polsterungen für Möbel oder Automobile, Matratzen, Teppich-
hinterschäumungen, Polyurethanschäume zur Hinterschäumung von
Instrumententafeln oder Lenkrädern oder Schuhsohlen auf der
Basis von Polyurethanweichschaumstoffen enthaltend Produkte
15 der Umsetzung von primären und/oder sekundären Aminen mit
 α,β -ungesättigten Carbonsäuren, α,β -ungesättigten Carbon-
säurederivaten, α,β -ungesättigten Ketonen und/oder
 α,β -ungesättigten Aldehyden.

20

25

30

35

40

45

